

No active trail

**DELPHION****Select OR****Stop Tracking****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Place** **Saved Searches****My Account****Search:** Quick/Number Boolean Advanced Derwent**Help****The Delphion Integrated View****Get Now:** ☒ **PDF** | [More choices...](#)**Tools:** Add to Work File: ☐ **Create new Work File** ☒ **Add****View:** **INPADOC** | **Jump to:**  ☒ **Go to:** **Derwent**☒ **Email this to a friend****Title:** **JP07260741A2: EXHAUST GAS SENSOR AND MANUFACTURE THEREOF****Derwent Title:** Exhaust gas sensor for controlling the air/fuel ratio of an vehicle engine - comprises micro-composite layer reducing hydrogen induced lean shift and mixt of ceramic oxide and platinum, palladium, rhodium and/or transition metal. [\[Derwent Record\]](#)**Country:** JP Japan**Kind:** A**Inventor:** **PAULUS NANCY JEAN;**  
**PAULUS WILLIAM J;**  
**RAJAGOPALAN VENKATESH;**  
**LANKHEET EARL WAYNE;****High  
Resolution****Assignee:** **GENERAL MOTORS CORP <GM>**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)**Published / Filed:** **1995-10-13 / 1995-02-15****Application  
Number:** **JP1995000026775****IPC Code:** **G01N 27/409; G01N 27/12;****Priority Number:** **1994-02-17 US1994000198322****Abstract:** **PURPOSE:** To provide an exhaust gas sensor and a manufacturing method thereof.**CONSTITUTION:** By using a pre-equilibrium zone 30 in an exhaust gas sensor 20, a catalyzing part, which gives a catalyst action to unreacted constituents in the exhaust gas before a sample of the exhaust gas reaches an external electrode 26 of the sensor 20, is formed. The pre-equilibrium zone 30 is a micro composite layer 30. The micro composite layer desirably contains a certain precious metal in a porous carrier such as ceramic oxide. A process, in which the micro composite layer 30 is formed on a porous protection coating 28, is provided. This process contains a process, in which the porous material is impregnated with a catalyst salt solution, and a process, in which the impregnated porous material is heated and the catalyst is dispersed over the porous material.**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO**INPADOC** **None** **Get Now:** [Family Legal Status Report](#)**Legal Status:**  
**Designated** **DE FR GB**  
**Country:****Family:**

PDF	<a href="#">Publication</a>	<a href="#">Pub. Date</a>	<a href="#">Filed</a>	<a href="#">Title</a>
	<a href="#">US5733504</a>	1998-03-31	1995-11-13	Catalytic/ceramic oxide microcomposites for use as exhaust sensor pre-equilibration zone
	<a href="#">JP07260741A2</a>	1995-10-13	1995-02-15	EXHAUST GAS SENSOR AND MANUFACTURE THEREOF
	<a href="#">EP0668503A1</a>	1995-08-23	1995-01-19	Catalytic/ceramic oxide microcomposite materials for use as exhaust sensorpre-equilibration zone
3 family members shown above				

**Other Abstract  
Info:** **CHEMABS 123(16)207654V DERABS C95-284906**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-260741

(43) 公開日 平成7年(1995)10月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/409

27/12

G

M

G 0 1 N 27/ 58

B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-26775  
 (22) 出願日 平成7年(1995)2月15日  
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 3 2 2  
 (32) 優先日 1994年2月17日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590001407  
 ゼネラル・モーターズ・コーポレーション  
 GENERAL MOTORS CORP  
 ORATION  
 アメリカ合衆国ミシガン州48202, デトロ  
 イト, ウェスト・グランド・ブールバード  
 3044  
 (72) 発明者 ナンシー・ジーン・ポーラス  
 アメリカ合衆国ミシガン州48439, グラン  
 ド・ブランク, ウィルクシャー・コート  
 715  
 (74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

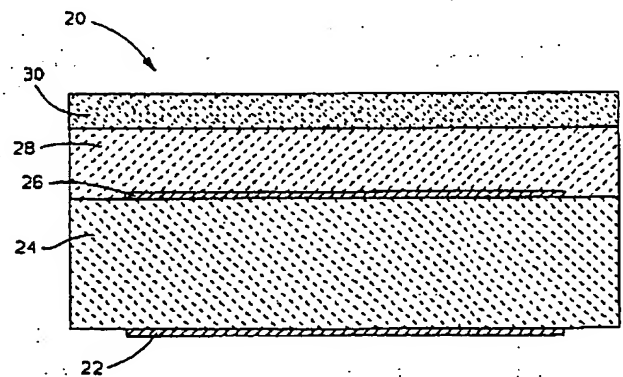
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガスセンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 排気ガスセンサ及びその製造方法を提供する。

【構成】 排気ガスセンサ20に予平衡ゾーン30を用いることにより、排気ガスのサンプルがセンサ20の外側電極26に到達する前に、排気ガス中の未反応成分に触媒作用を与える触媒部分を形成する。予平衡ゾーンは、マイクロ複合体の層30である。マイクロ複合体の層は、セラミック酸化物の如き多孔質のキャリアの中にある貴金属を含むのが好ましい。本発明の製造方法は、多孔質の保護コーティング28の上にマイクロ複合体の層30を形成する工程を備える。この工程は、多孔質の材料を触媒塩の溶液で含浸させる段階と、含浸された多孔質材料を加熱し、多孔質材料全体に触媒を分散させる段階とを含むことができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内側及び外側の電極（22、26）と、これら電極の間に設けられる多孔質の固体電解質体（24）と、前記外側電極（26）の上に設けられると共に、25乃至500マイクロメートルの範囲の厚みを有する多孔質の保護コーティング（28）とを備える排気ガスセンサ（20）において、前記多孔質の保護コーティング（28）の上には、マイクロ複合体の層（30）が設けられ、該マイクロ複合体の層（30）は、セラミック酸化物と、少なくとも1つの触媒材料とを備え、該触媒材料が、白金、パラジウム、ロジウム、遷移金属、及び、これらの混合物から成る群から選択され、前記触媒材料は、該触媒材料及び前記セラミック酸化物の約0.002重量パーセント乃至20重量パーセントの範囲の量で存在し、前記マイクロ複合体の層（30）は、当該センサ（20）の水素誘因形のリーンスフトを減少させるに十分な10-500マイクロメートルの範囲の厚みを有していることを特徴とする排気ガスセンサ。

【請求項2】 請求項1の排気ガスセンサにおいて、前記触媒材料は、該触媒材料及び前記セラミック酸化物の約1重量パーセントから約2重量パーセントの範囲の量で存在することを特徴とする排気ガスセンサ。

【請求項3】 請求項1の排気ガスセンサ（20）において、少なくとも1つの触媒材料が、ロジウムであることを特徴とする排気ガスセンサ。

【請求項4】 請求項1の排気ガスセンサ（20）において、前記多孔質の保護コーティング（28）が、多孔質のセラミック酸化物を含むことを特徴とする排気ガスセンサ。

【請求項5】 請求項1の排気ガスセンサ（20）において、前記多孔質の保護コーティング（28）が、アルミナ（酸化アルミニウム）、ジルコニア（酸化ジルコニウム）、スピネル（尖晶石）及びこれらの混合物から成る群から選択されたものを少なくとも1つ含むことを特徴とする排気ガスセンサ。

【請求項6】 請求項1の排気ガスセンサ（20）を製造するための方法において、前記多孔質の保護コーティング（28）の上にマイクロ複合体の層（30）を形成する工程を備えることを特徴とする方法。

【請求項7】 請求項6の方法において、前記マイクロ複合体の層（30）を形成する工程が、多孔質の材料を触媒塩の溶液で含浸させる段階と、該含浸された多孔質の材料を加熱し、該多孔質の材料全体に触媒を分散させる段階とを備えることを特徴とする方法。

【請求項8】 請求項6の方法において、前記マイクロ複合体の層（30）を形成する工程が、前記多孔質の保護コーティング（28）の上に、セラミック酸化物及び触媒塩から成る溶液を堆積させる段階を備えることを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項6の方法において、前記マイクロ複

2

合体の層（30）を形成する工程が、前記多孔質の保護コーティング（28）の上に、セラミック酸化物及び触媒塩から成る溶液を火炎溶射する段階を備えることを特徴とする方法。

【請求項10】 請求項6の方法において、前記マイクロ複合体の層（30）を形成する工程が、前記多孔質の保護コーティング（28）の上に、セラミック酸化物及び触媒塩を流込む段階を備えることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排気ガスセンサに関し、より詳細には、内側及び外側の電極と、これら電極の間に設けられる多孔質の固体電解質体と、上記外側電極の上に設けられると共に、25乃至500マイクロメートルの範囲の厚みを有する多孔質の保護コーティングとを備える排気ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 陰イオン導体セラミックの排気ガスセンサの非基準面上の保護層に使用される従来のコーティングは、通常、スピネル（尖晶石）のような、触媒作用を受けない種々の多孔質セラミック酸化物から構成される。そのようなコーティングの基本的な機能は、ガス及び微粒子により誘発されるセンサの白金電極のエロージョン（摩食）を防止するための機械的なシールド（遮蔽体）として、また、排気ガス中のシリカ（ケイ酸）、鉛、及び、他の有害な成分による毒性作用の速度を低減するためのフィルタとして作用することである。しかしながら、過去においては、多孔質の非触媒性のコーティングは、センサの理想的な性能に寄与しないことが観察されている。より詳細に言えば、そのようなコーティングは、「リーンスフト（lean shift）」を益々強めることが知られている。「リーンスフト」とは、不完全燃焼に起因して排気ガスの中に存在する未反応ガスが、λが厳密に1に等しい状態である真の化学量論点よりも大きい空気／燃料の比（空燃比）において、センサをスイッチさせる（切り替える）現象である。排気ガス中の未反応ガスは、「リーンスフト」に加えて、センサ出力の振幅を変動させることがあり、従って、センサの温度感度を大きくすることがある。市販されている幾つかのタイプのコーティング、及び、センサ包装構造は、他のものに比べて、センサの理想的ではない動作特性を極力少なくするように見えるが、上述の問題に対する満足すべき解決策は現在まで発見されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段】 本発明の排気ガスセンサは、内側及び外側の電極と、これら電極の間に設けられる多孔質の固体電解質体と、上記外側電極の上に設けられると共に、25乃至500マイクロメートルの範囲の厚みを有する多孔質の保護コーティングとを備えており、上記多孔質の保護コ

3

ーティングの上には、マイクロ複合体の層が設けられ、該マイクロ複合体の層は、セラミック酸化物と、少なくとも1つの触媒材料とを備え、該触媒材料は、白金、パラジウム、ロジウム、遷移金属、及び、これらの混合物から成る群から選択され、上記触媒材料は、該触媒材料及びセラミック酸化物の約0.002重量パーセント乃至20重量パーセントの範囲の量で存在しており、上記マイクロ複合体の層は、当該センサの水素誘因形のリーンスフトを減少させるに十分な10-500マイクロメートルの範囲の厚みを有している。

【0004】本発明においては、触媒部分をもたす予平衡ゾーンを排気ガスセンサに使用しており、上記触媒部分は、排気ガスのサンプルがセンサの外側電極に到達する前に、上記サンプルの中の未反応気体成分に触媒作用を与える。マイクロ複合体の保護層が、上記平衡ゾーンを形成する。上記保護層は、セラミック酸化物の如き多孔質のキャリア（担体）の中にある貴金属を含むのが好ましい。本発明はまた、予平衡ゾーンを有する排気ガスセンサの製造方法、並びに、予平衡ゾーンにガスを通すことにより排気ガスをサンプリングする方法も提供する。

【0005】本発明の上記及び他の目的、特徴及び効果は、以下の記載、請求の範囲の記載、及び、図面から明らかとなる。

【0006】

【実施例】本発明の予平衡ゾーンは、マイクロ複合体のタイプのコーティング材料によってもたらされ、このコーティング材料は、2つの別個の固相、すなわち、触媒、及び、セラミック酸化物の如き多孔質材料から成る担体を備えている。上記触媒は、種々の形態を取ることができ、パラジウム、白金、ロジウム若しくはニッケルのような遷移金属、又は、そのような金属の幾つかから成る混合物の如き活性金属であるのが好ましい。

【0007】予平衡ゾーンを準備するための好ましい方法においては、脱イオン水又は蒸留水を用いて、テトラアミン白金(II)クロリド\* ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$ ) の如き適宜な可溶性の白金塩の水溶液を準備する。別の攪拌容器の中において、アルミナ（酸化アルミニウム）、マグネシア（酸化マグネシウム）、スピネル（尖晶石）、ジルコニア（酸化ジルコニウム）の粉末あるいはこれらの混合物から準備された如きセラミック酸化物成分を、適正な量の脱イオン水又は蒸留水の中に完全に分散させる。必要であれば、ナトリウムポリメチルメタクリレート（PMMA）の如き分散剤をセラミック酸化物/水の系に加え、確実な分散を行わせることができる。セラミック酸化物の成分を脱イオン水又は蒸留水の中で完全に分散させた後に、白金塩溶液を攪拌容器の中の分散体の中へ滴下して滴定し、白金対セラミック酸化物の乾燥重量比が、約1:5000乃至約1:4の範囲になるようにする。上記乾燥重量比は、約1:50、すなわち、白金

4

の重量パーセントが約2.00であるのが好ましい。図4、図6及び図8に示すように、白金の割合が約1重量パーセントである場合に、良好な結果が得られる。上記混合物を数分間攪拌し、テトラアミン白金のカチオン（陽イオン）が、セラミック酸化物粉末の露出した表面を総て完全に且つ均一に被覆するに十分な機会を確実にもつようにする。混合が完了した後に、噴霧乾燥、又は、乾燥機中における単純な蒸発の如き都合のよい蒸発手段を用いて、上記混合物を脱水して粉末の形態に戻し、白金に富んだ粉末を形成する。この白金に富んだ粉末を、-200メッシュ（0.074mmの目開き）になるようにふるい分けし、磁製のつぼ又は蒸発皿へ移し、通常の通気型の炉の中で、約500℃で約1時間にわたって焼成する。その焼成温度は、以前に選択された貴金属含有塩の分解温度に依存する。この段階において、総ての残留揮発分が焼失し、また、セラミック粒子の表面に分散しているテトラアミン白金のイオンが、酸化還元反応を起こしてアミンをアンモニアガスとして分解させ、セラミック酸化物の背後で該セラミック酸化物に結合された極めて細目の細かい白金の金属コーティングを形成する。

【0008】上述の焼成の後に、必要に応じて、触媒コーティングの前駆体粉末を再度ふるい分けし、使用するまで蓋付き容器の中に保存することができる。上記前駆体粉末を、種々の方法で、円錐形又は平板形の排気ガスセンサ要素の外側電極すなわち保護コーティングに付与して該外側電極上で永続的に焼結させることができる。上記種々の方法としては、（1）火炎溶射又はプラズマ溶射法、（2）浸漬コーティング又は流込み法、（3）スクリーン印刷法、あるいは、（4）テープの形態に流込み又はロール圧密成形し、外側電極又は保護コーティングの頂部に積層する方法がある。

【0009】上述の前駆体粉末の処理から生ずるマイクロ複合体材料は、その嵩全体全体にわたって、すなわち、その外側面からセンサ要素の外側電極すなわち保護コーティングとの境界部まで、上述の触媒特性を有することになる。これは、排気ガスの中の未反応成分が、検知電極に到達するまでに、多孔質の触媒構造の中の比較的うねりくねった通路を確実に通過しなければならないようにする。これにより、ガスが予平衡する機会が与えられ、未反応ガスがセンサの出力電圧を歪める機会を効果的に減少させる。

【0010】予平衡ゾーンを形成するマイクロ複合体の層の厚みは、用途に応じて、約10マイクロメートル乃至約500マイクロメートルの範囲とすることができる。マイクロ複合体の層の空隙率は、約10%乃至60%の範囲とすることができる。前駆体粉末の粒子径は、約1×10<sup>-5</sup>から約1mmの範囲とすることができる。乾燥した前駆体粉末の中の白金は、約0.002重量パーセント乃至約20重量パーセントの範囲とすることができ

5

る。

【0011】別の実施例においては、予平衡ゾーンは、事後含侵によって、触媒マイクロ複合体材料から形成することができる。事後含侵プロセスは、触媒塩の溶液が導入される前に、セラミック酸化物の保護コーティングが、既に焼結されて排気ガスセンサの上に結晶していない状態で設けられている点において、事前含侵プロセスとは異なっている。従って、上述の3つの工程を既存のセンサ製造プロセスに付加することが極めて容易であり、その際には、プロセスを大幅に変更する必要がない。上の実施例と同様に、この方法は、総ての貴金属塩、又は、遷移金属塩、あるいは、そのような金属塩の混合物の如きどのような触媒材料に関しても使用可能であるが、この実施例全体を通じて、再度白金を用いる。テトラアミン白金(II)クロリド、又は、0.002乃至20重量パーセントの白金を含む他の適宜な溶液が、浸漬、はけ塗り又は噴霧、あるいは、他の都合のよい移送方法によって、排気ガスセンサの焼結された保護コーティングの表面に直接付与される。上記溶液を、毛管作用によって、露出表面からコーティングの開放型の気孔の中へ下方へ引き込ませた後に、事前含侵の例に関して上に説明したのと同じ方法で、処理された要素全体を乾燥させ且つ焼成して、水及び揮発成分を除去することができる。ナノメートル単位の寸法を有しており、露出された気孔の内部に入っている残りの白金の金属粒子が、触媒化(catalysed)通路から成る微小網状組織を効果的に形成する。その場所には、前は、比較的非反応性のセラミック表面が単に露出していたところである。この場合にも、新規なマイクロ複合体材料の層が生じ、そのような層により、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $H_2$ 、気体状の炭化水素、及び、 $NO_x$ の如き排気ガス中の総ての未反応成分が、大きく触媒化された多孔質の構造を貫通している比較的小さな迂回した経路を移動することとなる。この場合にも、ガスの混合物は、検知電極に到達する前に、予平衡作用を受け、センサからの歪んだ電圧出力を最小値に維持する。

【0012】保護カバーコーティングは、排気ガスセンサの外側白金電極から予平衡ゾーンのマイクロ複合体の層を電気的に絶縁する。保護カバーコーティングは、約25マイクロメートル乃至約500マイクロメートルの範囲の厚み、及び、約10%乃至約60%の空隙率を有することができる。適正な保護コーティング材料としては、スピネル又はアルミナ、あるいは、適宜な多孔質のセラミック材料を挙げることができる。センサの外側電極は、白金及びジルコニア(酸化ジルコニウム)の如き多孔質の材料から形成され、当業界においては周知の態様で、ジルコニアの如き電解材料に付与される。内側電極も、白金及びジルコニアの如き多孔質の材料から、同様の手順で形成される。

【0013】図1は、通常の排気ガス検知装置10を示す

6

しており、この検知装置は、内側の白金電極12と、PSZ電極14と、外側の白金電極16と、多孔質セラミックの保護コーティング18とを備えている。図1のセンサは、本発明のマイクロ複合体の予平衡ゾーンを備えていない。図1に示すセンサは、テストラン(試験運転)で使用したものであって、その結果が、図3、図5及び図7に示されている。

【0014】図2は、本発明の検知装置20を示しており、この検知装置は、内側の白金電極22と、PSZ電極24と、外側の白金電極26と、多孔質セラミックの保護コーティング28と、触媒作用を受けたマイクロ複合体の予平衡ゾーン30とを備えている。図2に示すセンサは、テストランで使用されたものであって、その結果が、図4、図6及び図8に示されている。

【0015】図3乃至図8は、種々のセンサの気体(ガス)ベンチテストの結果をグラフにより示している。センサのガスベンチテストは、個々のガスを混合して実際のエンジンの排気ガスと同様な混合物を形成する工程を含む。合成したガス混合物を用いると、実際のエンジン排気ガスを用いる通常の方法と比較して、センサの性能の特性を明らかにすることができるという利点がある。そのような利点は、制御装置に対する排気ガスの要件及び基準が厳しくなるに連れて益々重要になりつつある、センサ性能の小さな変動に着目する時には、より明らかとなる。ガス混合物は、非常に正確に製造することができ、従って、テスト条件を極めて厳密に制御し、センサ性能を極めて正確に測定することができる。テスト混合物は、制御された状態で容易に変えることができ、従って、センサの出力に対するそのような変動の影響を検討することができる。一方、エンジンの排気ガスは、測定することが非常に困難で、制御するのはより一層困難である、大幅に変動する組成を有している。排気ガスの分析値は、実際の気体成分の精度の低い平均値であるのが精々である。エンジンのテスト条件は、上手く制御したり監視することができないので、エンジンの排気ガスに関して得たデータは、排気ガスセンサの小さいが重要な性能の変動を検知するために必要な分解能すなわち精度をもっていない。

【0016】理論的には、化学量論的な空燃比(空気/燃料の比率)の排気ガスのセンサによって生ずる大きな電圧ステップは、平衡した酸素及び可燃性ガスが化学量論点のゼロに近づく際に生ずる、そのような酸素及び可燃性ガスの分圧の非常に大きな変化に起因するものである。しかしながら、実際の排気ガスにおける燃焼反応は、全体的には完全ではなく、従って、どのようなガス濃度においても、化学量論点に対応するシャープな変化は観察されない。そのような濃度ステップは、上記ガスが平衡状態に達する時にだけ存在する。完全な理想的なセンサは、排気ガスの化学的な条件に関係なく、真の化学量論点を示すであろう。実際のセンサは理

7

想的なものではなく、その結果、非平衡ガス混合物に露呈された時には、センサの出力の変動が見られる。既知の非平衡混合物に露呈された時のセンサの出力の低下を測定することにより、センサの性能の相対的な評価を確立することができる。これは、図3乃至図8に示す化学量論的なセンサのベンチテストに用いられた基本的な考えである。

【0017】非平衡ガス混合物を用いてテスト手順を確立する最初の工程は、非平衡条件を画定する方法を決定することである。そのような画定は、テスト条件を十分に実証し容易に伝達することができるように、完全かつ簡潔であることが重要である。また、テスト条件を実際のエンジンの排気ガスの条件を容易に参照し且つ比較できることも重要である。ガス混合物を画定するために選択した特性は、不均一分配パラメータ ( $S_x$ ) である。不均一分配パラメータは、本明細書において参照する SAE の報告論文 680114 の中で Eltinge によって、十分に説明されている。 $S_x$  の値、元々の燃料における水素対炭素の比、及び、水対ガスの平衡定数の値を特定することにより、どのような望ましい空燃比においても、総ての基本的なガス組成の濃度を完全に決定することができる。不均一分配パラメータは、排気ガスのテストの間に計算されることが多く、これにより、実際のエンジンに対する比較の基準が存在する。

【0018】炭化水素及び空気の燃焼排気ガスの中に存在する基本的なガスの組成は、窒素、二酸化炭素、水、一酸化炭素、酸素、及び、水素である。これら6つの組成の総ての濃度は、上述のパラメータによって画定することができる。未燃焼炭化水素及び  $NO_x$  も排気ガスの中に存在し、センサの性能に影響を与える。

【0019】ガスのベンチテスト手順は、化学量論点の前後の一連の空燃比において、センサの電圧を記録する工程を含む。上記空燃比は、正規化された値  $\lambda$  ( $\lambda$  は、実際の空燃比を化学量論的な空燃比で割った値) によって示される。一般的に言えば、空燃比の掃引は、0.98  $\lambda$  の燃料に富む条件で開始され、0.001  $\lambda$  の増分で、1.02  $\lambda$  の燃料の希薄な条件まで段階的に行われる。通常、この範囲は、センサの電圧遷移を含むが、センサ特性の良好な分解能を与えるように十分に狭い。シミュレートされた2つのガソリン排気ガス混合物を用いることが多く、これら混合物はそれぞれ、 $S_x = 0.000$ 、及び、 $S_x = 0.006$  (これらの数値は、燃料/空気の質量比で示されている) として表される。いずれの場合においても、混合物の濃度を決定するために、 $S_x$  値に加えて、標準的な燃料の水素/炭素の比 ( $y = 1.85$ )、及び、一般的に仮定される標準値 ( $K = 3.5$ ) が用いられる。表示  $S_x = 0.000$  は、完全に平衡したガス混合物を定義し、実際のテストのガス混合物は、実際的な範囲内でこの条件に到達する。(真の平衡ガス混合物は、 $10^{-20}$  atm の範囲において、高

8

い  $A/F$  酸素分圧を有し、同様な範囲において、リーン  $CO$  及び  $H_2$  分圧を有するであろう。ガスの純度、漏洩、汚染等に関する制約により、大量のガス混合物においては、そのような低いレベルを得ることはできない。)。 $S_x = 0.000$  の実際のテストのガス混合物は、センサ表面において最小レベルの平衡反応が起こることを必要とする。実験によれば、大部分の「正常に作動する」センサは、シミュレートされた  $S_x = 0.000$  の混合物に関してテストした場合に、理想的なものに極めて近い。このテストは、センサの「ベースライン」性能を示すものとして用いられる。 $S_x = 0.006$  で示される他方のテストガスは、化学量論点付近で作動する最近のエンジンにおいて生ずると予想される、最も高いレベルの非平衡条件を表す混合物を定義する。この混合物は、十分なレベルの酸素、一酸化炭素、及び、水素を同時に含んでいる。このテストガスに関しては、センサの表面で十分な平衡反応が起こらなければならない。理想的なセンサは、 $S_x = 0.000$  及び  $S_x = 0.006$  の両方の混合物に関して、同じ出力曲線を生ずるであろう。そのような2つの曲線の間の変動は、センサ性能の格付けを与える。

【0020】 $S_x = 0.006$  ガス混合物を  $S_x = 0.000$  ガス混合物と比較するテストを行う2つの場合において、センサに関するセンサ曲線を観察した。ガスの成分が平衡から離れるに連れ、リッチ電圧が減少し、センサの遷移点は、リーン方向へ移動する。これら2つの効果は、別々の現象によって生ずるように思われる。支配的な理論は、センサの保護コーティングを通る水素の拡散速度が、酸素の拡散速度よりも大きいので、薄いシフトが生ずるということである。水素は、白金表面で酸化されて水を形成する。この連続的な反応は、保護コーティングを通る水素及び酸素の流れを生じさせる。より大きな水素の拡散速度は、白金表面にリッチ条件を明らかに生じさせ、その条件は、遷移点をリーン方向へシフトさせる。テストデータは、この理論を裏付けている。

【0021】減少したリッチ電圧は、過剰の一酸化炭素を酸化するというセンサの能力に関係しているように思われる。ガス混合物から一酸化炭素を除去すると、リッチ電圧は低下しない。リッチ条件において存在する何等かの過剰な酸素が、白金の表面に吸着し、 $CO$  と結合して  $CO_2$  を形成する反応を容易には起こさない。

【0022】図3乃至図8にその結果を示す各々のテストランにおいて、多孔質セラミックの保護コーティングが、図1に示すように、外側の白金電極及びジルコニアの電解質の上に火炎溶射された。図4、図6及び図8に相当する例においては、センサは、上述のように、1重量パーセントの白金ディップ (浸漬液) を用いて形成された事後含浸され触媒作用を受けたマイクロ複合体の層を備えていた。図3、図5及び図7に相当する例においては、センサは、本発明の触媒作用を受けたマイクロ複合体

ゾーンを備えていなかった。図4を図3と比較すると、リーンスフトの劇的な減少が示されており、このリーンスフトは、本発明のセンサを用いることにより、80%減少された。図5及び図6に相当する例においては、COの形態の不均一分配のセンサ出力に対する効果だけが測定された。この効果は、「リッチ電圧抑制」として知られている。図6を図5と比較すると、本発明のセンサを用いることにより、リッチ電圧抑制における80%の減少が示されている。図7及び図8においては、H<sub>2</sub>の形態の不均一分配のセンサ出力に対する効果だけが測定10されている。この効果は、「水素誘因形のリーンスフト」として知られている。図8を図7と比較すると、本発明のセンサを用いることにより、水素誘因形のリーンスフトにおける70%の減少が示されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】通常の排気ガス検知装置の代表的な断面を示している。

【図2】本発明の予平衡ゾーンを備えた排気ガスセンサの代表的な断面を示している。

【図3】マイクロ複合体の層をもたない円錐形のセンサの20出力に対する未反応排気ガス成分の効果に関して得たデータを示すグラフである。

【図4】本発明のマイクロ複合体の保護層を備えた円錐形のセンサの出力に対する未反応排気ガス成分の効果に関して得たデータを示すグラフである。

【図5】本発明のマイクロ複合体の層をもたない円錐形のセンサの一酸化炭素（CO）感度を示すグラフである。

【図6】本発明のマイクロ複合体の保護層を備えた円錐形のセンサの一酸化炭素（CO）感度に関して得たデータを示すグラフである。

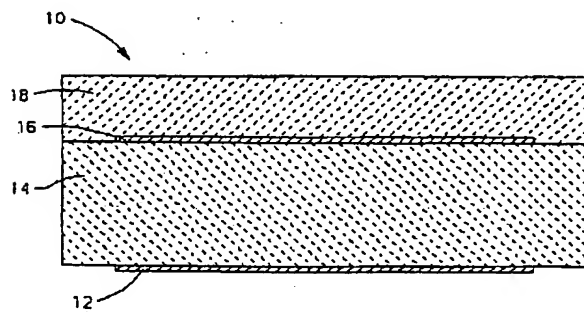
【図7】マイクロ複合体の保護コーティングをもたない円錐形のセンサの水素感度に関して得たデータを示すグラフである。

【図8】本発明のマイクロ複合体の保護層を備えた円錐形のセンサの水素感度に関して得たデータを示すグラフである。

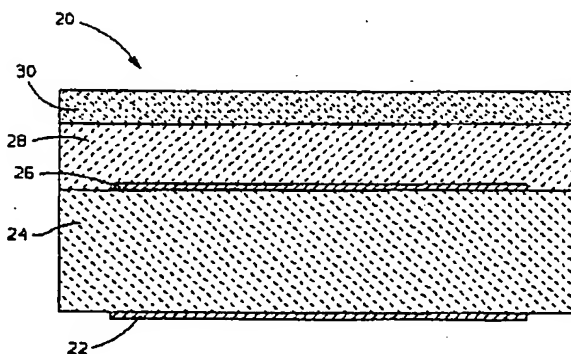
【符号の説明】

- 20 排気ガスセンサ
- 22 内側電極
- 24 電解質
- 26 外側電極
- 28 多孔質の保護コーティング
- 30 ミクロ複合体の層

【図1】

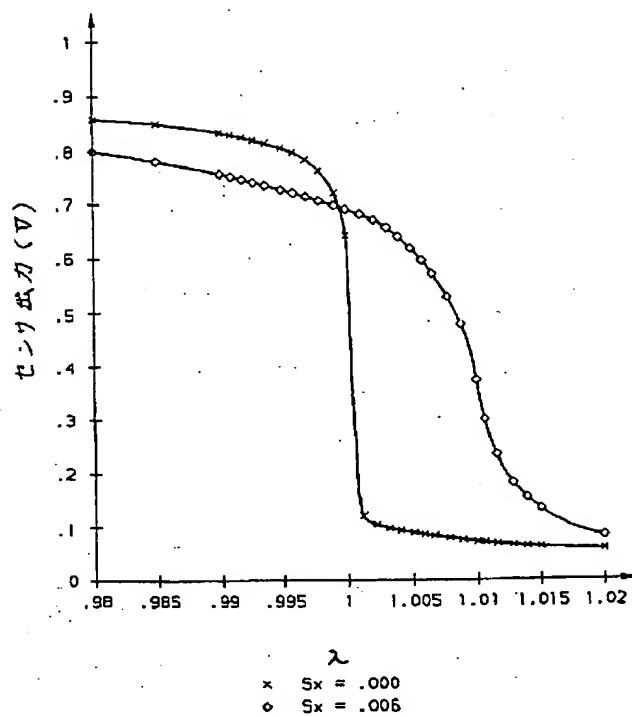


【図2】

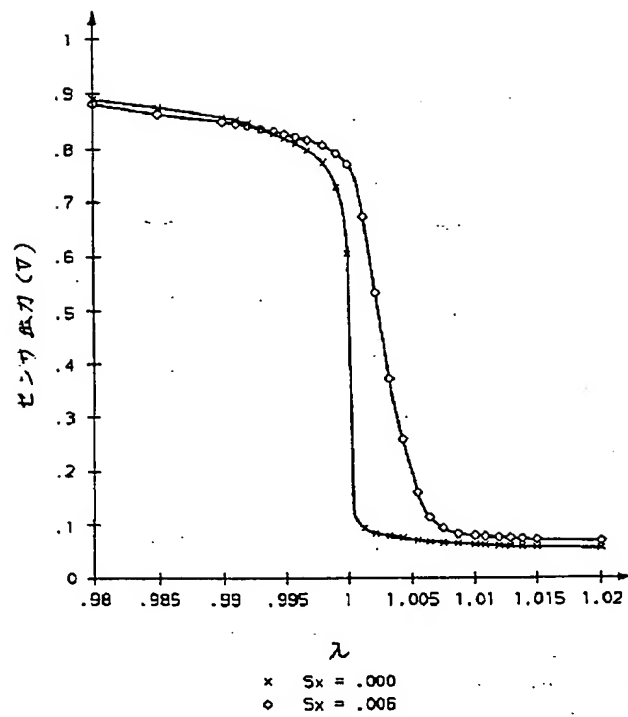




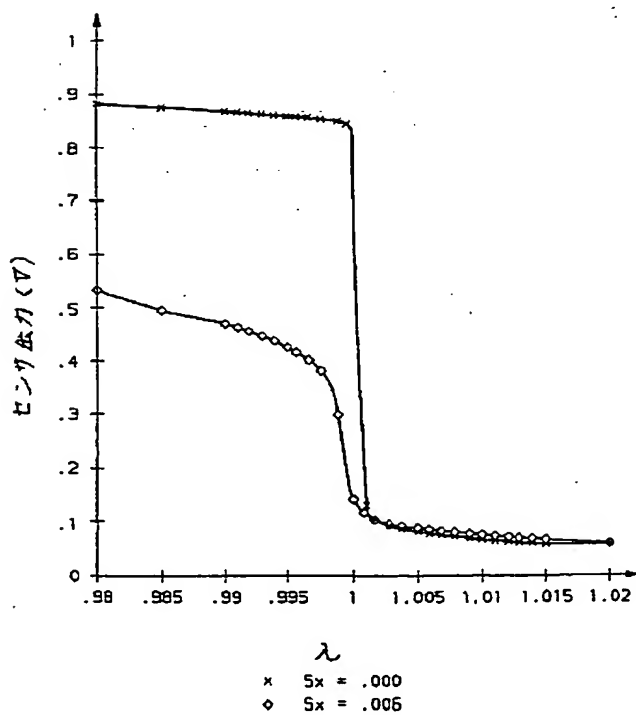
【図3】



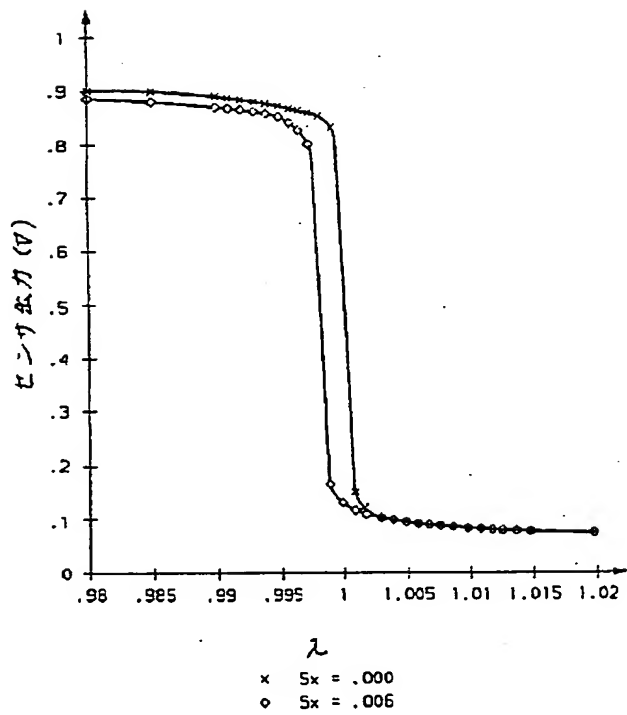
【図4】



【図5】

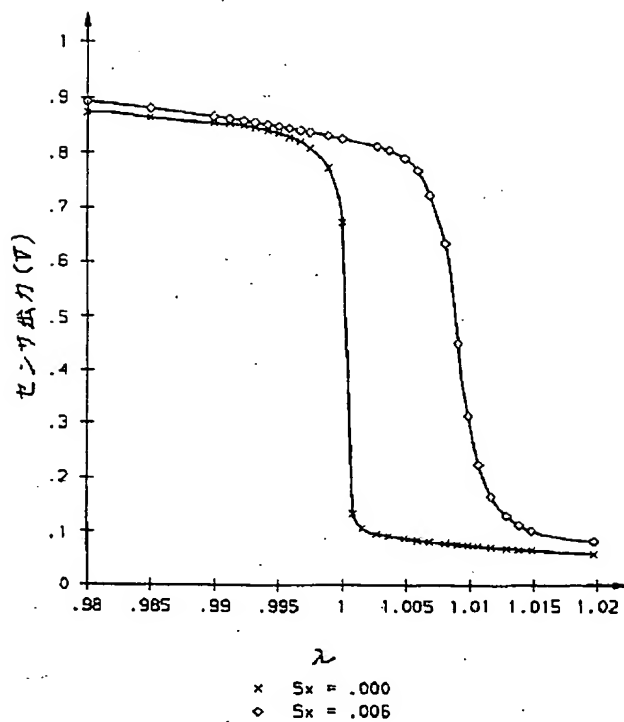


【図6】

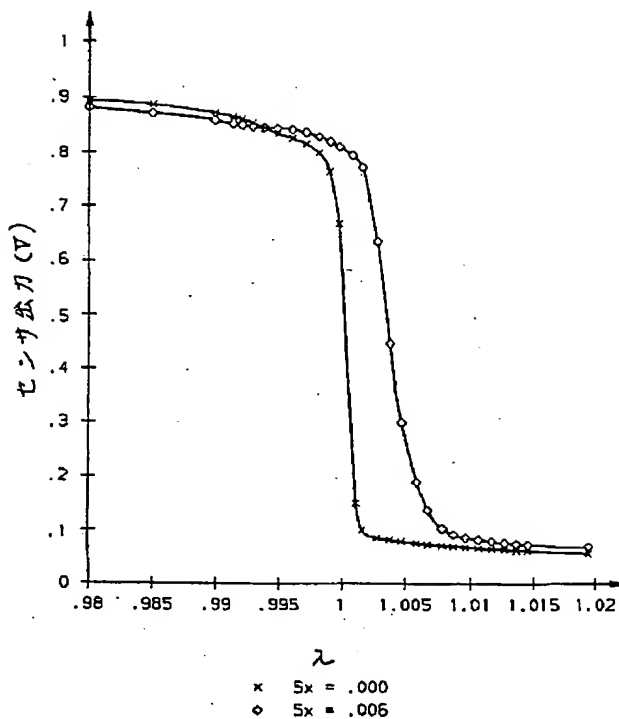




【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72) 発明者 ウィリアム・ジョン・ポーラス  
アメリカ合衆国ミシガン州48439, グラン  
ド・ブランク, ウィルクシャー・コート  
715

(72) 発明者 ヴェシカテシュ・ラジャゴパラン  
アメリカ合衆国ミシガン州48507, フリン  
ト, ウェスト・メイプル・アベニュー  
1344

(72) 発明者 アール・ウェイン・ランクヒート  
アメリカ合衆国ミシガン州48439, グラン  
ド・ブランク, ハウ・ロード 5230